

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **2002038051 A**

(43) Date of publication of application: **06.02.02**

(51) Int. Cl.

C09C 3/06
A61K 7/00
A61K 7/02
A61K 7/043
C09C 1/30

(21) Application number: **2000230252**

(22) Date of filing: **31.07.00**

(71) Applicant: **NIPPON SHEET GLASS CO LTD**

(72) Inventor: **YOKOI KOJI**
ISHIZUKA SATOSHI
INO JUICHI

(54) **GLASS FLAKE AND COSMETIC MATERIAL
BLENDED WITH THE SAME**

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a glass flake blended into a cosmetic material or the like that prevents the elution of boron, heavy metals and other components and that does not impair the characteristics as a pigment such as clarity of color, glittering brilliance and pearlescent appearance and the

characteristics as a cosmetic raw material such as smooth feeling on the skin and good adhesion to the skin upon application.

SOLUTION: The glass flake has on its surface a covering layer formed by covering the surface with one or more metal oxides selected from silica, alumina, zirconia, zinc oxide and cerium oxide in order to prevent the elution of a glass component from the glass flake.

COPYRIGHT: (C)2002,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2002-38051
(P2002-38051A)

(43) 公開日 平成14年2月6日 (2002.2.6)

| (51) Int.Cl. ⁷ | 識別記号 | F I | テマート [*] (参考) |
|-------------------------------|-------|---------|------------------------|
| C 0 9 C | 3/06 | C 0 9 C | 3/06 4 C 0 8 3 |
| A 6 1 K | 7/00 | A 6 1 K | 7/00 B 4 J 0 3 7 |
| | 7/02 | | 7/02 N |
| | 7/043 | | 7/043 |
| C 0 9 C | 1/30 | C 0 9 C | 1/30 |
| 審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 11 頁) | | | |

(21) 出願番号 特願2000-230252 (P2000-230252)

(22) 出願日 平成12年7月31日 (2000.7.31)

(71) 出願人 000004008

日本板硝子株式会社
大阪府大阪市中央区北浜四丁目7番28号

(72) 発明者 横井 浩司

大阪府大阪市中央区道修町3丁目5番11号
日本板硝子株式会社内

(72) 発明者 石塚 聡

大阪府大阪市中央区道修町3丁目5番11号
日本板硝子株式会社内

(74) 代理人 100069084

弁理士 大野 精市

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ガラスフレーク、およびそれを配合した化粧料

(57) 【要約】

【課題】 化粧料等に配合されるガラスフレークにおいて、ホウ素や重金属、その他の成分の溶出を防止し、しかも、顔料としての特性（色、輝度、パール感）や、化粧品原料としての特性（肌上でのすべり感、フィット感）が損なわれないガラスフレークを提供する。

【解決手段】 表面に、シリカ、アルミナ、ジルコニア、酸化亜鉛、酸化セリウムから選ばれた1種または2種以上の金属酸化物によるガラス成分溶出防止被覆を形成したことを特徴とするガラスフレークである。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 表面に、シリカ、アルミナ、ジルコニア、酸化亜鉛、酸化セリウムから選ばれた1種または2種以上の金属酸化物によるガラス成分溶出防止被覆を形成したことを特徴とするガラスフレーク。

【請求項2】 請求項1に記載のガラスフレークにおいて、前記被覆は、被覆前のガラスフレークに対して、質量%で、0.1～30%で被覆されているガラスフレーク。

【請求項3】 請求項1に記載のガラスフレークにおいて、前記被覆は、被覆前のガラスフレークに対して、質量%で、0.5～25%で被覆されているガラスフレーク。

【請求項4】 請求項1に記載のガラスフレークにおいて、前記被覆は、被覆前のガラスフレークに対して、質量%で、1～20%で被覆されているガラスフレーク。

【請求項5】 請求項1に記載のガラスフレークにおいて、前記被覆は、金属塩法により形成されているガラスフレーク。

【請求項6】 請求項1に記載のガラスフレークにおいて、前記ガラスフレークは、予め無機材料による機能性膜が施されており、その上に前記金属酸化物が被覆されているガラスフレーク。

【請求項7】 請求項6に記載のガラスフレークにおいて、前記機能性膜はチタニアからなり、パール調の色調を有しているガラスフレーク。

【請求項8】 請求項1に記載のガラスフレークにおいて、前記ガラスフレークは、平均厚みが0.1～2.5 μm 、平均粒径が1～300 μm 、アスペクト比が10～500であるガラスフレーク。ただしアスペクト比は、平均粒径/平均厚みとして定義される。

【請求項9】 請求項1から8のいずれかに記載のガラスフレークが配合されたことを特徴とする化粧料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 この発明は、ガラスフレーク、およびそれを配合した化粧料に関する。

【0002】

【従来の技術】 ガラスフレークは、その厚みがミクロンオーダーの非常に細かいガラス材料である。

【0003】 このガラスフレークは、例えば、表面にチタニアが被覆されると、パール調の色調を呈する。このパール調のガラスフレークを、化粧料や樹脂に配合することによって、パール調を有する商品が提供されている。

【0004】 例えば、特開昭62-187770号には、ガラスフレークに微粒子酸化チタンをコーティング

してなる紫外線遮蔽顔料が記載されている。ただし、真珠光沢感が事実上発現しない量の酸化チタンをコーティングしている。このガラスフレークは、化粧品原料として有用であることが記載されている。

【0005】 また、特開平11-130978号には、表面に50～250オングストローム厚さのルチル型 TiO_2 層を有するガラスフレークが開示されている。このガラスフレークは、パール調樹脂組成物や、塗料に使用するパール調顔料として用いられることが記載されている。

【0006】 ところで、特開平5-306134号と特開平5-306143号には、金属被覆フレーク状ガラスが開示されている。これら公報には、この金属被覆フレーク状ガラスとして、具体的には、金属被覆フレーク状ガラスのみならず、これにゾルゲル法による SiO_2 、 TiO_2 などの材料で被覆した金属被覆フレーク状ガラスにも適用できる、とある。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】 ミクロンオーダーの材料であるガラスフレークは、比表面積（単位質量あたりの表面積）が非常に大きいため、そのガラス成分や加工の際に添加あるいは付与された成分の外界への溶出が起る。このため、安全性や特性に問題を生じたり、溶出成分が他の接触する材料に影響を及ぼし、このガラスフレークが使用できない場合などが生じている。

【0008】 また化粧料においては、近年、安全に対する要求が高まってきており、前記チタニアをコーティングしたガラスフレークを配合した化粧料を肌上へ塗布した際、母材のガラスフレークの構成成分のうち、酸化ホウ素の溶出が懸念される。

【0009】 ところで、ガラスフレークの種類としては、日本板硝子株式会社製のCガラスフレークとEガラスフレークがあるが、酸化ホウ素をCガラスは0～8%、Eガラスは5～13%含有している（日本板硝子株式会社、マイクロガラスのカタログによる）。

【0010】 また、厚生省薬務局審査課監修による「化粧品種別配合成分規格」（株式会社薬事日報社、平成9年4月18日発行）によれば、“窒化ホウ素”の項目に溶出ホウ素量20ppm以下という規定が載っている。

【0011】 なお、パール調ガラスフレークの母材であるガラスに関しては、同規格の“ガラス末”に溶出ホウ素量の規定はない。しかし安全上の観点から、溶出量は少ないことに越したことはない。

【0012】 また酸化チタンには、アナターゼ型やルチル型の結晶系がある。屈折率が高く、より強いパール調を示すルチル型酸化チタンを、母材表面にコーティングする場合には、触媒としてスズが使用される場合がある。スズは重金属であり、安全性に問題がある。

【0013】 このようなガラスフレークにおいて、ガラス成分に含まれる酸化ホウ素、種々の機能を付与する際

に用いられた重金属など、その他の成分の溶出を防止することが重要である。

【0014】しかしながら、溶出を防止する手段を施した結果、顔料としての特性（色、輝度、パール感）や、化粧品原料としての特性（肌上でのすべり感、フィット感）が損なわれてはいけな

【0015】前述した特開平11-130978号では、TiO₂層を有するガラスフレークが開示されているが、TiO₂層ではガラス成分の溶出を防止することができない。

【0016】また、特開平5-306134号と特開平5-306143号に開示された、保護被覆層をコーティングした金属被覆フレーク状ガラスにおいて、保護被覆層は、金属被覆が酸化し、色調が変化することを防ぐために設けられたものである。

【0017】そこで本発明は、ガラス成分の溶出、さらには種々の機能を付与する際に用いられた成分の溶出を防止することができるガラスフレークの提供を目的とする。

【0018】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記化粧品原料としての安全性、特性、顔料としての特性に鑑み鋭意検討した結果、ガラスフレークの表面を、シリカ、アルミナ、ジルコニア、酸化亜鉛、酸化セリウムから選ばれた1種または2種以上の金属酸化物で被覆することにより、ガラス中のホウ素や触媒としてのスズ等の成分の溶出を防止できることを見いだした。

【0019】またガラスフレークを前記金属酸化物で被覆しても、パール調顔料としての色や輝度などの特性や、すべり感やフィット感を損なうことはない。したがって、本発明によるガラスフレークは、化粧品原料として使用可能であり、しかも安全性に優れている。

【0020】すなわち本発明は、請求項1の発明として、表面に、シリカ、アルミナ、ジルコニア、酸化亜鉛、酸化セリウムから選ばれた1種または2種以上の金属酸化物によるガラス成分溶出防止被覆を形成したことを特徴とするガラスフレークである。

【0021】請求項2の発明として、請求項1に記載のガラスフレークにおいて、前記被覆は、被覆前のガラスフレークに対して、質量%で、0.1~30%で被覆されているガラスフレークである。

【0022】請求項3の発明として、請求項1に記載のガラスフレークにおいて、前記被覆は、被覆前のガラスフレークに対して、質量%で、0.5~25%で被覆されているガラスフレークである。

【0023】請求項4の発明として、請求項1に記載のガラスフレークにおいて、前記被覆は、被覆前のガラスフレークに対して、質量%で、1~20%で被覆されているガラスフレークである。

【0024】請求項5の発明として、請求項1に記載の

ガラスフレークにおいて、前記被覆は、金属塩法により形成されているガラスフレークである。

【0025】請求項6の発明として、請求項1に記載のガラスフレークにおいて、前記ガラスフレークは、予め無機材料による機能性膜が施されており、その上に前記金属酸化物が被覆されているガラスフレークである。

【0026】請求項7の発明として、請求項6に記載のガラスフレークにおいて、前記機能性膜はチタニアからなり、パール調の色調を有しているガラスフレークである。

【0027】請求項8の発明として、請求項1に記載のガラスフレークにおいて、前記ガラスフレークは、平均厚みが0.1~2.5μm、平均粒径が1~300μm、アスペクト比が10~500であるガラスフレーク。ただしアスペクト比は、平均粒径/平均厚みとして定義される。

【0028】請求項9の発明として、請求項1から8のいずれかに記載のガラスフレークが配合されたことを特徴とする化粧料である。

【0029】なお、本発明によるガラスフレークの適用分野は、化粧料に限られることなく、以下の分野に適用される。すなわち、食品・化粧品・医薬品の包装や容器の樹脂・フィルム・塗料・インキ等の安全性が要求される用途に適用される、フィラーや顔料として使用することが可能である。

【0030】また、アルカリや微量成分の溶出を嫌うような電子・電気・半導体分野の樹脂、フィルム、塗料、インキ等のフィラーや顔料としても、使用が可能である。

【0031】その他、ガラスフレークそのものや、その加工の際の微量添加成分等の溶出が問題となっていた分野において、利用可能である。

【0032】

【発明の実施の形態】本発明に適用される、ガラス成分溶出防止被覆を形成前のガラスフレークとしては、特に限定はされない。化粧品原料として使用することを考慮すると、以下の組成・形状を有するガラスフレークが好適に使用される。すなわち、母材がシリカ(SiO₂)を45~75質量%含有し、平均厚さが0.1~2.5μm、平均粒径が1~300μm、アスペクト比が10~500であるガラスフレークである。ここでアスペクト比は、“平均粒径/平均厚み”として定義される。

【0033】なお、このガラスフレーク表面に、予めチタニアを被覆し、パール調の色調を有したガラスフレークとしてもよい。

【0034】このガラスフレークの表面に、シリカ、アルミナ、ジルコニア、酸化亜鉛、酸化セリウムから選ばれた1種または2種以上の金属酸化物の被覆を形成することにより、後述する実施例より明らかなように、ガラス成分の溶出を防止することができた。また化粧料に配

10

20

30

40

50

合しても、金属酸化物の被覆を形成したことによって、色・輝度やすべり感・フィット感を損なうことのないガラスフレークである。

【0035】また、後述する実施例より明らかなように、ガラス成分のみならず、ルチル型酸化チタンをコーティングする際に触媒として用いられるスズの溶出も、防止することができた。

【0036】金属酸化物で被覆する量としては、被覆前のガラスフレークに対して、質量割合で、0.1～30%程度の被覆を施すことが好ましい。この量が0.1質量%以下では溶出防止効果が小さい。

【0037】一方、シリカの被覆量が30質量%を越えると、被覆にクラックが入り剥がれやすくなる。また、被覆形成のために使用する原料が高み、コスト高になる。また、例えばチタニアをコーティングしたパール調ガラスフレークでは、被覆量30質量%を越えると、パール調ガラスフレークとしての光輝感が少なくなり、光輝性顔料としての効果が薄れてしまう。

【0038】シリカの被覆量としては、0.5～25質量%がより好ましく、1～20質量%が最も好ましい。

【0039】被覆層の形成方法としては、金属塩から酸化物を粉体表面に析出させる方法、ゾルゲル法、CVD法、LPD法等、一般的な方法を用いることができる。

【0040】シリカ膜の形成法としては、例えば以下の方法が例示できる。すなわち、特公昭46-9555号に示されたように、珪酸ナトリウム（水ガラス）をアルカリ下で粉体スラリーに添加し、粉体表面にシリカを析出させる方法（金属塩法）である。

【0041】また、特公昭48-32415号に示されたように、粉体とテトラアルコキシシランとの混合物を塩基性溶液中に投入し、テトラアルコキシシランの加水分解により粉体表面にシリカの皮膜を形成させる方法（ゾルゲル法）である。

【0042】さらに、特開平3-066764号に示されたように、珪フッ化水素酸溶液中に粉体を懸濁させ、ホウ酸やアルミニウムを添加したり温度を上昇させて平衡をずらし、粉体上にシリカを形成させる方法（LPD法）である。

【0043】その他のアルミナ、ジルコニア、酸化亜鉛、酸化セリウム等の金属酸化物による被覆についても、原料を変更するだけで、同様の方法で被覆を形成することができる。

【0044】この被覆は一層でもよいし、多層構造でもよい。さらには、原料を混合し2種以上の金属酸化物の複合体をなす被覆としてもよい。この場合、ガラスフレークを他のものと混合する場合の他の材料とのなじみを良くする目的や、屈折率を合わせる目的で、適切な金属酸化物の組み合わせが選択されるとよい。

【0045】この金属酸化物を被覆してなるパール調ガラスフレークを、化粧品に配合すると、ガラス成分が溶

出することがなくなる。しかも、くすみがなく澄んだ発色を示し、ざらつき感がなく、肌へののび、付着感の優れた化粧料となる。

【0046】このパール調ガラスフレークの化粧料への配合量は、化粧料全量中の1～100質量%である。なお配合量100%とは、パール調ガラスフレークをそのまま化粧料として用いる場合で、例えば、パール調ガラスフレークをファンデーションをつけた上にふりかけるような用途である。

【0047】本発明のガラスフレークが適用される化粧料としては、フェーシャル化粧料、メーキャップ化粧料、ヘア化粧料等幅広い範囲の化粧料が挙げられる。例えば、ファンデーション、粉白粉、アイシャドー、ブラッシャー、化粧下地、ネイルエナメル、アイライナー、マスカラ、口紅、ファンシーパウダー等のメーキャップ化粧料に、好ましく適用される。

【0048】このパール調ガラスフレークは、化粧料の目的に応じて適宜疎水化処理を行ってもよい。疎水化処理の方法としては、メチルハイドロジェンポリシロキサン、高粘度シリコンオイル、シリコン樹脂等のシリコン化合物による処理、アニオン活性剤、カチオン活性剤等の界面活性剤による処理、ナイロン、ポリメチルメタクリレート、ポリエチレン、フッ素樹脂、ポリアミノ酸等の高分子化合物による処理、パーフルオロ基含有化合物、レシチン、コラーゲン、金属石鹸、親油性ワックス、多価アルコール部分エステル又は完全エステル等による処理等の方法、さらにはこれらの複合処理が挙げられる。ただし、一般に粉末の疎水化処理に適用できる方法であればよく、これらの方法に限定されるものではない。

【0049】本発明の化粧料には、前記のパール調ガラスフレークのほかに、通常化粧料に用いられる他の成分を必要に応じて適宜配合することができる。他の成分としては、無機粉末、有機粉末、顔料、色素、油性成分、有機溶剤、樹脂や可塑剤などが挙げられる。

【0050】例えば、無機粉末としては、タルク、カオリン、セリサイト、白雲母、金雲母、紅雲母、黒雲母、リチア雲母、パーミキュライト、炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム、珪ソウ土、珪酸マグネシウム、珪酸カルシウム、珪酸アルミニウム、珪酸バリウム、硫酸バリウム、珪酸ストロンチウム、タングステン酸金属塩、シリカ、ヒドロキシアパタイト、ゼオライト、窒化ホウ素、セラミックスパウダー等が挙げられる。

【0051】また有機粉末としては、ナイロンパウダー、ポリエチレンパウダー、ポリスチレンパウダー、ベンゾグアナミンパウダー、ポリ四弗化エチレンパウダー、ジスチレンベンゼンポリマーパウダー、エポキシパウダー、アクリルパウダー等が挙げられる。

【0052】顔料としては、微結晶性セルロース等の酸化チタン、酸化亜鉛等の無機白色顔料や、酸化鉄（ベン

ガラ)、チタン酸鉄等の無機赤色系顔料や、 γ 酸化鉄等の無機褐色系顔料や、黄酸化鉄、黄土等の無機黄色系顔料や、黒酸化鉄、カーボンブラック等の無機黒色系顔料や、マンゴバイオレット、コバルトバイオレット等の無機紫色系顔料や、酸化クロム、水酸化クロム、チタン酸コバルト等の無機緑色系顔料や、群青、紺青等の無機青色系顔料や、酸化チタン被覆雲母、酸化チタン被覆オキシ塩化ビスマス、オキシ塩化ビスマス、酸化チタン被覆タルク、魚鱗箔、着色酸化チタン被覆雲母等のパール顔料や、アルミニウムパウダー、銅パウダー等の金属粉末顔料等が挙げられる。

【0053】色素としては、赤色201号、赤色202号、赤色204号、赤色205号、赤色220号、赤色226号、赤色228号、赤色405号、橙色203号、橙色204号、黄色205号、黄色401号及び青色404号等の有機顔料、赤色3号、赤色104号、赤色106号、赤色227号、赤色230号、赤色401号、赤色505号、橙色205号、黄色4号、黄色5号、黄色202号、黄色203号、緑色3号及び青色1号のジルコニウム、バリウム、又はアルミニウムレーキ等の有機顔料、クロロフィル、 β -カロチン等の天然色素等が挙げられる。

【0054】さらには油性成分として、スクワラン、流動パラフィン、ワセリン、マイクロクリスタリンワックス、オケゾライト、セレスチン、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、オレイン酸、イソステアリン酸、セチルアルコール、ヘキサデシルアルコール、オレイルアルコール、2-エチルヘキサン酸セチル、パルミチン酸2-エチルヘキシル、ミリスチン酸2-オクチルドデシル、ジ-2-エチルヘキサン酸ネオペンチルグリコール、トリ-2-エチルヘキサン酸グリセロール、オレイン酸-2-オクチルドデシル、ミリスチン酸イソプロピル、トリイソステアリン酸グリセロール、トリヤシ油脂肪酸グリセロール、オリーブ油、アボガド油、ミツロウ、ミリスチン酸ミリスチル、ミング油、ラノリン等の各種炭化水素、シリコン油、高級脂肪酸、油脂類のエステル類、高級アルコール、ロウ等が挙げられる。

【0055】また、アセトン、トルエン、酢酸ブチル、酢酸エステル等の有機溶剤、アルキド樹脂、尿素樹脂等の樹脂、カンファ、クエン酸アセチルトリブチル等の可塑剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、防腐剤、界面活性剤、保湿剤、香料、水、アルコール、増粘剤等が挙げられる。

【0056】本発明による化粧料としては、粉末状、ケーキ状、ペンシル状、スティック状、軟膏状、液状、乳液状、クリーム状等の形態を挙げることができる。

【0057】

【実施例】以下に実施例及び比較例を示してこの発明をより詳細に説明するが、この発明の要旨を越えない限り、以下の実施例に限定されるものではない。

【0058】(実施例1)～(実施例8)まずパール調ガラスフレックを作製した。すなわち、Cガラスを12

00℃で熔融し、円筒形にブローし、延伸薄膜化して冷却固化することにより、所定の厚みに薄片化した。これを粉碎分級して、所定の厚み、粒径、アスペクト比を持ったガラスフレックを作製した。そのガラスフレックを、硫酸チタニル溶液中に懸濁させ、この懸濁液を加熱し1時間沸騰させることにより、ガラスフレック表面に種々の厚みのチタニアを被覆させた。これを濾過水洗後、乾燥し、さらに600℃で30分間熱処理して、パール調ガラスフレックを得た。

【0059】被覆するチタニアの厚みによって発色が異なる。さらに、母材の厚み・粒径により比表面積が異なるので、その結果、被覆厚みも異なってくる。このため、適宜チタニア被覆ガラスフレックを懸濁液中からサンプリングし、その色目を見ながら、硫酸チタニルの添加量を加減し、任意の色調のパール調ガラスフレックを得た。

【0060】得られたパール調ガラスフレックに、以下の方法でシリカを被覆した。すなわち、パール調ガラスフレック50gを精製水0.5リットルに懸濁させ、ウォーターバスで75℃に保ち、そこに珪酸ナトリウム溶液(シリカ分37.1%、和光純薬製)をシリカ分として、パール調ガラスフレックに対し所定の質量%になるように秤量し、精製水で10倍に希釈したものをゆっくりと添加した。この際3.5%塩酸で、懸濁液のpHを9.2～9.4に保ちながら進めた。添加後、75℃で30分間攪拌を続けた。

【0061】その後、懸濁液を濾紙で濾過し粉体固形物を取り出し、水洗してpHを中性にした後、さらに100℃で2時間乾燥し、シリカで被覆されたパール調ガラスフレックを得た。

【0062】作製した種々の質量割合のシリカで被覆された種々の厚み、粒径、アスペクト比を持つパール調ガラスフレックを以下の方法で評価した。

【0063】〈ホウ素溶出量〉化粧品種別配合成分規格“窒化ホウ素”の純度試験(4)溶出ホウ素量の方法に準じて試験溶液を調製し、それを原子吸光法で定量分析した。

【0064】試験溶液の調整法は以下の通りである。

(1)試験サンプル2.5gをフッ素樹脂製ビーカーにとり、エタノール10mlを加えてよくかき混ぜ、さらに水40mlを加えてよくかき混ぜた後、フッ素樹脂製時計皿をのせ、ホットプレート上で1時間加熱する。

(2)放冷後、濾過し、残留物を少量の水で洗い、洗液を濾液に合わせる。

(3)この液をさらにメンブランフィルター(0.22 μ m)で濾過する。

(4)濾液全量をフッ素樹脂製ビーカーにとり、硫酸1mlを加え、ホットプレート上で10分間煮沸する。

(5)放冷後、この溶液をポリエチレン製メスフラスコに入れ、フッ素樹脂製ビーカーを少量の水で洗い、ポリ

エチレン製メスフラスコに合わせた後、水を加えて正確に50mlとし、これを試験溶液とする。

【0065】〈色差、明度の測定〉サンプル5gを、アクリル樹脂（日本ペイント株式会社製、アクリルオートクリアースパー）45g（固形分質量）に混ぜ、ペイントシェーカーで十分に攪拌混合し、9ミルのアプリケーションでこの混合溶液を隠蔽測定紙上に塗布して、塗装膜を形成させた。

【0066】この塗装膜を、ミノルタ社製CR300色彩色差計で色相（a値、b値）、明度（L値）を測定し、シリカを被覆しないパール調ガラスフレック（a₀、b₀、L₀）との色差を、下記の式により求めた。

【化1】

$$\text{色差} \Delta E = \sqrt{(a - a_0)^2 + (b - b_0)^2 + (L - L_0)^2}$$

【0067】また、この塗膜を目視で観察し、光輝感を以下の基準で表した。

◎：非常にきらきらした輝くような光輝感がある

○：きらきらした光輝感がある。

△：多少光輝感がある。

×：あまり光輝感が感じられない。

【0068】このようにして作製したシリカ被覆パール調ガラスフレックと、シリカを被覆しないパール調ガラスフレックのホウ素溶出量の測定結果を表1に示す。さらにシリカ被覆パール調ガラスフレックにおける色差ΔEの測定結果を、表1に併せて示す。

*【0069】（比較例1～3）比較例として、前述した実施例2および8と同様で、シリカを被覆しないパール調ガラスフレック（比較例1、2）と、実施例8と同様のパール調ガラスフレックに、前述した実施例の方法で50質量%のシリカを被覆したパール調ガラスフレック（比較例3）における、ホウ素溶出量、および色差ΔEの測定結果を、同様に表1に示した。

【0070】表1より、シリカを被覆したパール調ガラスフレックは、すべてホウ素の溶出量がn.d.（定量下限0.25ppm以下）であり、認められる溶出は起こっていないことが分かった。これに対し、シリカを被覆していない比較例1、2においては、ホウ素の溶出量が20ppmを越えており、化粧品種別配合成分規格“窒化ホウ素”純度試験（4）溶出ホウ素量の規格20ppmを越えている。

【0071】また、シリカの被覆量が1～30質量%であれば、シリカを被覆しない場合と比較して色差ΔEが3以下であり、大きな色相変化がなく、元のパール調ガラスフレックと同じ様に顔料として使用できる。これに対し、シリカを50質量%被覆した比較例3においては、ΔEが4.5あり、見た目ではあるが、光輝感の減少が見られる。元のパール調ガラスフレックと同様な配合で使用すると、色が異なってしまう。

【0072】

【表1】

シリカを被覆したパール調ガラスフレックの諸特性

| 実施例 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
|-----------|------|------|------|------|------|------|
| 平均厚み(μm) | 2.3 | 2.3 | 2.3 | 1.3 | 0.4 | 0.6 |
| 平均粒径(μm) | 450 | 80 | 40 | 25 | 40 | 80 |
| アスペクト比 | 196 | 35 | 17 | 19 | 100 | 113 |
| 反射色 | シルバー | シルバー | シルバー | 黄 | 緑 | 緑 |
| シリカ質量% | 1 | 3 | 3 | 3 | 6 | 15 |
| ホウ素溶出量ppm | n.d. | n.d. | n.d. | n.d. | n.d. | n.d. |
| 色差ΔE | 0.5 | 1.3 | 1.0 | 1.5 | 2.0 | 2.5 |
| 光輝感 | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ |

| 実施例 | 7 | 8 | 比較例 1 | 2 | 3 |
|-----------|------|------|-------|-----|------|
| 平均厚み(μm) | 2.3 | 1.3 | 2.3 | 1.3 | 1.3 |
| 平均粒径(μm) | 450 | 80 | 80 | 80 | 80 |
| アスペクト比 | 196 | 62 | 35 | 62 | 62 |
| 反射色 | 青 | 赤 | シルバー | 赤 | 赤 |
| シリカ質量% | 3 | 20 | 0 | 0 | 50 |
| ホウ素溶出量ppm | n.d. | n.d. | 36 | 26 | n.d. |
| 色差ΔE | 1.2 | 2.8 | - | - | 4.5 |
| 光輝感 | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ○ |

注) n.d. : 定量下限(0.25ppm)以下

【0073】(実施例9)～(実施例14) 前述した実施例の方法で作製したガラスフレークを、以下の方法で処理し、スズ含有パール調ガラスフレークを作製した。すなわち、平均厚み1.3 μ m、平均粒径80 μ mのCガラスフレーク100gを、希塩酸でpH2に調整した塩化第一スズ・二水和物200ppm溶液1リットルに添加し、10分間攪拌後、濾過した。次にヘキサクロロ白金酸・六水和物15ppm溶液1リットルに、前記ガラスフレークを添加し、10分間攪拌後、濾過した。

【0074】続いて、塩酸でpHを約1とした水溶液1リットルに、前記処理をしたガラスフレークを添加し、溶液温度を75℃まで昇温した。そこに四塩化チタン(TiCl₄)溶液をゆっくりと添加し、酸化チタンを被覆させた。このとき、水酸化ナトリウムを適宜添加し、pHが変化しないようにした。その後、濾過水洗、乾燥し、さらに600℃で30分間熱処理して、パール調ガラスフレークを得た。この方法では、ルチル型チタニアが析出していた。

【0075】前述した実施例の説明と同様の理由により、適宜チタニア被覆ガラスフレークを懸濁液中からサンプリングし、その色目を見ながら、四塩化チタンの添加量を加減し、任意の色調のパール調ガラスフレークを得た。

【0076】得られたパール調ガラスフレークを、前述した実施例1と同様の方法でシリカを被覆し、ホウ素溶出量、スズ溶出量(測定法は以下の通りである)、シリカを被覆しない場合のパール調ガラスフレークとの色差を測定し、また光輝感を観察した。その結果を表2に示す。

【0077】〈スズ溶出量〉化粧品種別配合成分規格“ガラス末”純度試験(3)鉛の方法に準じて試験溶液を調製し、それをICPで定量分析した。すなわち、サンプル1.0gをとり、水30ml及び塩酸3mlを加え、20分間煮沸した後、濾過する。残留物を少量の*

*水で洗い、洗液を濾液に合わせ、これを試験溶液とし、ICPで定量分析した。

【0078】(比較例4)～(比較例6) 比較例として、前述した実施例10および13と同様で、シリカを被覆しないパール調ガラスフレーク(比較例4, 5)と、前述した実施例13と同様で、前述した実施例の方法で、50質量%のシリカを被覆したパール調ガラスフレーク(比較例6)における、ホウ素溶出量、スズ溶出量、および色差 ΔE 、光輝感の測定結果を、同様に表2に示した。

【0079】表より、シリカを被覆したパール調ガラスフレークは、すべてホウ素の溶出量がn.d.(定量下限0.25ppm以下)であり、認められる溶出が起っていないことが分かった。これに対し、シリカを被覆していない比較例4, 5においては、ホウ素の溶出量が20ppmを越えており、化粧品種別配合成分規格“窒化ホウ素”純度試験(4)溶出ホウ素量の規格20ppmを越えている。

【0080】また、スズの溶出量については、シリカを被覆したパール調ガラスフレークは8～15ppmであり、シリカを比較していない比較例4, 5が20ppmを越えているのに対し、溶出量がかなり防止されていることが分かった。

【0081】また、シリカの被覆量が1～30質量%であれば、シリカを被覆しない場合と比較して、色差 ΔE が3以下であり、大きな色相変化がなく、元のパール調ガラスフレークと同じ様に顔料として使用できる。これに対しシリカを50質量%被覆した比較例3においては、 ΔE が4.1あり、見た目でも色の差があることが認識できる。元のパール調ガラスフレークと同様な配合で使用すると、色が異なってしまう。

【0082】

【表2】

各種形状のスズ含有チタニア被覆ガラスフレークの諸特性

| 実施例 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 |
|----------------|------|------|------|------|------|------|
| 平均厚み(μ m) | 2.3 | 2.3 | 2.3 | 1.3 | 1.3 | 0.6 |
| 平均粒径(μ m) | 450 | 80 | 40 | 25 | 80 | 80 |
| アスペクト比 | 196 | 35 | 17 | 19 | 62 | 113 |
| 反射色 | シルバー | シルバー | シルバー | 黄 | 赤 | 緑 |
| シリカ質量% | 1 | 3 | 3 | 3 | 6 | 15 |
| ホウ素溶出量ppm | n.d. | n.d. | n.d. | n.d. | n.d. | n.d. |
| スズ溶出量ppm | 8 | 6 | 6 | 15 | 12 | 18 |
| 色差 ΔE | 0.4 | 1.0 | 1.0 | 1.3 | 1.8 | 2.6 |
| 光輝感 | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ |
| 比較例 | 4 | 5 | 6 | | | |

| | | | |
|-----------|------|-----|------|
| 平均厚み(μm) | 2.3 | 1.3 | 1.3 |
| 平均粒径(μm) | 80 | 80 | 80 |
| アスペクト比 | 35 | 62 | 62 |
| 反射色 | シルバー | 赤 | 赤 |
| シリカ質量% | 0 | 0 | 50 |
| ホウ素溶出量ppm | 33 | 28 | n.d. |
| スズ溶出量ppm | 22 | 26 | 11 |
| 色差ΔE | - | - | 4.1 |
| 光輝感 | ◎ | ◎ | ○ |

注) n.d. : 定量下限(0.25ppm)以下

【0083】(実施例15) 平均厚み1.3μm、平均粒径80μmの赤色呈色パール調ガラスフレーク50gを精製水0.5リットルに懸濁させ、ウォーターバスで75℃に保ち、そこに珪酸ナトリウム溶液(シリカ分37.1%、和光純薬製)4g(シリカ分としてパール調ガラスフレークに対し3質量%)を精製水で10倍に希釈したものをゆっくりと添加した。この際3.5%塩酸で懸濁液のpHを9.2~9.4に保ちながら進めた。添加後、75℃で30分間攪拌を続け、シリカを被覆した。

【0084】その後、塩化アルミニウム6水和物1.8g(アルミナとしてパール調ガラスフレークに対し2質量%)を精製水で20倍希釈した溶液を、ゆっくりと滴下した。このとき、5%水酸化ナトリウム水溶液でpHを5.3~5.7に保ちながら進めた。添加後、75℃で30分間攪拌を続けアルミナを被覆した。その後、懸濁液を濾紙で濾過し粉体固形物を取り出し、水洗してpHを中性にした後、100℃で2時間乾燥した。こうして、シリカ被覆とアルミナ被覆の2層からなる被覆を形成したパール調ガラスフレークを得た。

【0085】このパール調ガラスフレークのホウ素溶出量は、n.d.(定量下限0.25ppm以下)であった。また、被覆していないパール調ガラスフレークとの色差ΔEは1.8であり、目に見えるほどの色差はなかった。

【0086】(実施例16) ジルコニウムフッ化水素酸*

* 2モルに精製水100mlを混合し35℃に保ち、そこに平均厚み1.3μm、平均粒径80μmの赤色呈色パール調ガラスフレーク10gを添加し、2時間攪拌した。その後、懸濁液を濾紙で濾過し粉体固形物を取り出し、水洗してpHを中性にした後、100℃で2時間乾燥し、ジルコニアで被覆されたパール調ガラスフレークを作製した。

20 【0087】このLPD法による方法では、添加したジルコニウムフッ化水素酸の反応物のすべてが粉体表面に被覆するわけではないので、被覆量を調べるために電子顕微鏡で観察した。その結果、ジルコニアの被覆厚みは約50nmであった。これから被覆量を計算したところ、約17質量%であった。

【0088】このジルコニアで被覆されたパール調ガラスフレークのホウ素溶出量は、n.d.(定量下限0.25ppm以下)であった。また、ジルコニウムを被覆しないパール調ガラスフレークとの色差ΔEは1.5であり、目に見えるほどの色差はなかった。

30 【0089】次に、金属酸化物で被覆されたガラスフレーク(パール調ガラスフレーク)を、真珠光沢顔料として配合した化粧料について、以下に説明する。化粧料の評価は、パネラー10人により1~5の5段階の官能評価を、表3の項目について行った。

【0090】

【表3】

| 評価項目 | のび | 密着感 | 滑らかさ | 光輝感 | 色のきれいさ |
|------|------|-------|-------|-------|--------|
| 1 | 悪い | ない | ない | ない | 汚い |
| 2 | やや悪い | ややない | ややない | あまりない | ややくすむ |
| 3 | 普通 | 普通 | 普通 | ややある | 普通 |
| 4 | ややよい | ややある | ややある | ある | きれい |
| 5 | よい | 非常にある | 非常にある | 非常に高い | 非常にきれい |

【0091】結果は10名の5段階評価の平均値で下記のように表した。

◎…4.5以上5.0まで
50 ○…3.5以上4.5未満

- …2. 5以上3. 5未満
 △…1. 5以上2. 5未満
 ×…1. 0以上1. 5未満

- (1) 酸化チタン 7
 (2) タルク 20
 (3) 白雲母 3
 (4) 実施例2のパール調ガラスフレーク 55
 (5) ナイロンパウダー 2
 (6) 赤色酸化鉄 0. 5
 (7) 黄色酸化鉄 1
 (8) 黒色酸化鉄 0. 1
 (9) シリコンオイル 1
 (10) パルミチン酸2-エチルヘキシル 9
 (11) セスキオレイン酸ソルビタン 1
 (12) 防腐剤 0. 3
 (13) 香料 0. 1 (質量%)

【0093】成分(1)～(8)をヘンシェルミキサーで混合し、この混合物に対して成分(9)～(13)を加熱溶解混合したものを添加混合した後、パールライザーで粉碎し、これを直径5. 3mmの中皿に、0.1568Pa (=160kg/cm²)の圧力で成形し、パウダーファンデーションを得た。

【0094】(比較例7)実施例17の処方中、成分(4)のパール調ガラスフレークを、比較例1のパール調ガラスフレークに置換したものを、比較例7として、※

- *【0092】(実施例17：パウダーファンデーション)以下に示す各成分からなるパウダーファンデーションを調製した。

※実施例17と同様にして作製した。実施例17と比較例7の官能試験の結果を表3に示す。

【0095】表3より、本発明によるパウダーファンデーションは、すべての面において、シリカを被覆していないパール調ガラスフレークを配合したパウダーファンデーションと差がなく、のび、密着感、滑らかさ、光輝感、色のきれいさで優れていることが分かった。

【0096】
 【表4】

| | のび | 密着感 | 滑らかさ | 光輝感 | 色のきれいさ |
|-------|----|-----|------|-----|--------|
| 実施例17 | ○ | ○ | ○ | ◎ | ◎ |
| 比較例7 | ○ | ○ | ○ | ◎ | ◎ |

【0097】(実施例18：ブラッシャー)以下の各成分★ ★分からなるブラッシャーを調製した。

- (1) タルク 12. 6
 (2) 絹雲母 8. 1
 (3) マイカ 25. 4
 (4) 実施例2のパール調ガラスフレーク 45. 0
 (5) 赤色226号 0. 4
 (6) スクワラン 3. 0
 (7) パルミチン酸2-エチルヘキシル 5. 0
 (8) 防腐剤 0. 3
 (9) 香料 0. 2 (質量%)

【0098】成分(1)～(5)をヘンシェルミキサーで混合し、この混合物に対して成分(6)～(9)を加熱溶解混合したものを吹き付けさらに混合した後、パールライザーによって粉碎し、4×6cmの中皿に、0.1176Pa (=120kg/cm²)の圧力で成形して、本発明にかかわるブラッシャーを得た。

【0099】(比較例8)実施例18の処方中、成分(4)のパール調ガラスフレークを、比較例1のパール調ガラスフレークに置換したものを、比較例8として、☆

☆実施例18と同様にして作製した。実施例18と比較例8の官能試験の結果を表5に示す。

【0100】表5より、本発明によるブラッシャーは、すべての面において、シリカを被覆していないパール調ガラスフレークを配合したブラッシャーと差がなく、のび、密着感、滑らかさ、光輝感、色のきれいさで優れていることが分かった。

【0101】
 【表5】

| | のび | 密着感 | 滑らかさ | 光輝感 | 色のきれいさ |
|-------|----|-----|------|-----|--------|
| 実施例18 | ○ | ○ | ○ | ◎ | ◎ |
| 比較例8 | ○ | ○ | ○ | ◎ | ◎ |

【0102】（実施例19：ネイルエナメル）以下の成* *分からなるネイルエナメルを調製した。

| | |
|-----------------------|---------|
| (1) ニトロセルロース | 12 |
| (2) 変成アルキド樹脂 | 12 |
| (3) クエン酸アセチルトリブチル | 5 |
| (4) 酢酸n-ブチル | 36.4 |
| (5) 酢酸エチル | 6 |
| (6) n-ブチルアルコール | 2 |
| (7) トルエン | 21 |
| (8) 酸化鉄顔料 | 0.5 |
| (9) 二酸化チタン | 0.1 |
| (10) 実施例8のパール調ガラスフレーク | 3 |
| (11) マイカ | 1 |
| (12) 有機変成モンモリロナイト | 1 (質量%) |

【0103】成分(1)～(7)（ただし成分(4)は一部分）を溶解し、この溶液に成分(12)と成分(4)の残部とを混合してゲル状にしたものを添加混合し、さらに成分(8)～(11)を添加混合し、容器に充填し、本発明にかかわるネイルエナメルを得た。

【0104】（比較例9）実施例19の処方中、成分(10)のパール調ガラスフレークを、比較例5のパール調ガラスフレークに置換したものを、比較例9として、実施例19と同様にして作製した。実施例19と比※

※比較例9の官能試験の結果を表5に示す。

20 【0105】表6より、本発明によるネイルエナメルは、すべての面において、シリカを被覆していないパール調ガラスフレークを配合したネイルエナメルと差がなく、のび、密着感、滑らかさ、光輝感、色のきれいさで優れていることが分かった。

【0106】

【表6】

| | のび | 密着感 | 滑らかさ | 光輝感 | 色のきれいさ |
|-------|----|-----|------|-----|--------|
| 実施例19 | ○ | ○ | ◎ | ◎ | ◎ |
| 比較例9 | ○ | ○ | ◎ | ◎ | ◎ |

【0107】

【発明の効果】以上の説明から明らかなように、ガラスフレークの表面に、シリカ、アルミナ、ジルコニア、酸化亜鉛、酸化セリウムから選ばれた1種または2種以上の金属酸化物によるガラス成分溶出防止被覆を形成したことにより、ガラスフレークのガラス成分の溶出を防止することができた。また、チタニア被覆形成の際に使用★40

★されるスズの溶出も防止することができた。

【0108】したがって、本発明によるガラスフレークは、安全な材料として使用することができる。しかもこのガラスフレークを化粧料原料としても、従来のガラスフレークと遜色のない、くすみがなく澄んだ発色を示し、ざらつき感がなく、肌へののび、付着感の優れる化粧料が得られる。

フロントページの続き

(72)発明者 猪野 寿一

大阪府大阪市中央区道修町3丁目5番11号

日本板硝子株式会社内

Fターム(参考) 4C083 AB171 AB172 AB211 AB212
AB221 AB222 AB232 AB241
AB242 AB432 AB442 AC022
AC032 AC102 AC352 AC372
AC442 AC862 AD072 AD092
AD152 AD262 CC01 CC12
CC28 DD23 EE06
4J037 CA08 CA12 CA24 DD05 DD09
DD10 EE03 FF03 FF26